

14/19/1

03747685 \*\*Image available\*\*

### ION SENSING TAPE, ENZYME TAPE, TAPE CASSETTE AND SENSOR USING THESE COMPONENTS

**Pub. No.:** 04-112785 [JP 4112785 A ]

**Published:** April 14, 1992 (19920414)

**Inventor:** TAKENAKA YUTAKA

HARUYAMA TAKAYUKI

**Applicant:** OMRON CORP [000294] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

**Application No.:** 02-230486 [JP 90230486]

**Filed:** September 03, 1990 (19900903)

**International Class:** [ 5 ] C12M-001/34; G01N-027/28; G01N-027/327; G01N-027/333; G01N-027/416; G01N-031/22; G01N-035/02  
**JAPIO Class:** 14.5 (ORGANIC CHEMISTRY -- Microorganism Industry); 14.4 (ORGANIC CHEMISTRY -- Medicine); 46.2 (INSTRUMENTATION -- Testing)

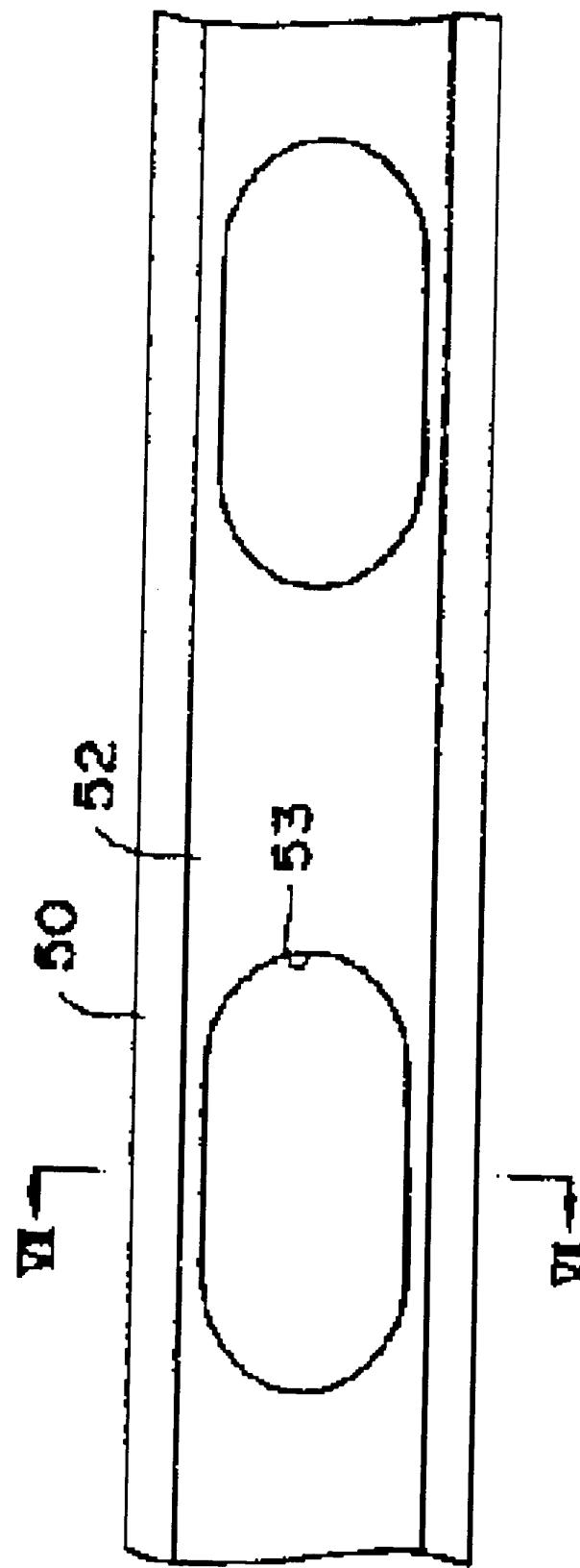
**JAPIO Keyword:** R127 (CHEMISTRY -- Fixed Enzymes)

**Journal:** Section: C, Section No. 970, Vol. 16, No. 358, Pg. 91, August 04, 1992 (19920804)

#### ABSTRACT

**PURPOSE:** To obtain the title product suitable as an ion sensor, capable of readily determining ion concentration by simply dripping a minimal amount of a sample solution by providing, along the longer direction of one side of a tape, such an ion-selective membrane as to change the absorbance for a specific waveband depending on ion concentration.

**CONSTITUTION:** The objective product can be obtained by providing, along the longer direction of one side of a tape, such an ion-selective membrane 52 as to change the absorbance for a specific wavelength or specific waveband depending on ion concentration. It is preferable that a recess 53 capable of holding the droplets of a sample solution at a proper site and of preventing the overflow of said droplets be prepared. Said ion-selective membrane is e.g. a polyaniline.



## ⑪ 公開特許公報 (A) 平4-112785

⑫ Int. Cl.<sup>5</sup>  
C 12 M 1/34識別記号 E 記号番号 8717-4B  
7235-2J G 01 N 27/30 353 J  
7235-2J 353 B※  
審査請求 未請求 請求項の数 34 (全19頁)

⑬ 発明の名称 イオン・センシング・テープ、酵素テープ、テープ・カセットおよびこれらを用いたセンサ

⑭ 特願 平2-230486

⑮ 出願 平2(1990)9月3日

⑯ 発明者 竹中 豊 京都府京都市右京区花園土堂町10番地 オムロン株式会社内

⑰ 発明者 春山 隆之 京都府京都市右京区花園土堂町10番地 オムロン株式会社内

⑲ 出願人 オムロン株式会社 京都府京都市右京区花園土堂町10番地

⑳ 代理人 弁理士 牛久 健司

最終頁に続く

## 明細書

## 1. 発明の名称

イオン・センシング・テープ、  
酵素テープ、テープ・カセット  
およびこれらを用いたセンサ

## 2. 特許請求の範囲

- (1) 検出すべきイオン濃度に応じて特定波長または特定波長帯の吸光度が変化するイオン選択性膜が一面上に長手方向にそって設けられたイオン・センシング・テープ。
- (2) 水素イオン濃度に応じて特定波長または特定波長帯の吸光度が変化する水素イオン選択性膜が一面上に長手方向にそって設けられた水素イオン・センシング・テープ。
- (3) 検出すべき基質と反応して水素イオンを生じさせる酵素と、水素イオン濃度に応じて特定波長または特定波長帯の吸光度が変化する水素イオン選択性物質とを含む酵素膜が一面上に長手方向にそって設けられた酵素テープ。

(4) 上記イオン選択性膜、水素イオン選択性膜または酵素膜がテープの長手方向に連続して設けられている請求項(1)、(2)または(3)に記載のテープ。

(5) 上記イオン選択性膜、水素イオン選択性膜または酵素膜がテープの長手方向に所定間隔ごとに設けられている請求項(1)、(2)または(3)に記載のテープ。

(6) 上記イオン選択性膜、水素イオン選択性膜または酵素膜の試料溶液滴下場所にくぼみが形成されている請求項(1)から(5)のいずれか一項に記載のテープ。

(7) 検出すべきイオン濃度に応じて電位が変化するイオン電極と基準電極との相互に間に隔をはなしつつ絶縁された状態で配置されてなる対が一面上に長手方向にそって所定間隔ごとに設けられたイオン・センシング・テープ。

(8) 水素イオン濃度に応じて電位が変化する水素イオン電極と基準電極との相互に間に隔をはなしつつ絶縁された状態で配置されてなる対が一面上に

長手方向にそって所定間隔ごとに設けられたイオン・センシング・テープ。

(9) 検出すべき基質と反応する酵素を含み、この反応に応じて電位が変化する酵素電極と基準電極との相互に間隔をはなしかつ絶縁された状態で配置されてなる対が一面上に長手方向にそって所定間隔ごとに設けられた酵素テープ。

(10) 上記酵素電極が、検出すべき基質と反応して水素イオンを生じさせる酵素と、水素イオン濃度に応じて電位が変化する水素イオン選択性物質とを含んでいる請求項(9)に記載の酵素テープ。

(11) 検出すべきイオン濃度に応じて電流が変化する作用電極と対向電極との相互に間隔をはなしかつ絶縁された状態で配置されてなる対が一面上に長手方向にそって所定間隔ごとに設けられたイオン・センシング・テープ。

(12) 検出すべき基質と反応する酵素を含み、この反応に応じて電流が変化する作用電極と対向電極との相互に間隔をはなしかつ絶縁された状態で配置されてなる対が一面上に長手方向にそって所定

間隔ごとに設けられた酵素テープ。

(13) 上記作用電極が、検出すべき基質と反応して水素イオンを生じさせる酵素と、水素イオン濃度に応じて電流が変化する水素イオン選択性物質とを含んでいる請求項(12)に記載の酵素テープ。

(14) 上記イオン電極、水素イオン電極もしくは酵素電極と基準電極との対向する部分、または上記作用電極と対向電極との対向する部分に、滴下された試料溶液を保持するための凹部が形成されている請求項(7)から(13)のいずれか一項に記載のテープ。

(15) 上記イオン選択性膜、水素イオン選択性膜、酵素膜、イオン電極と基準電極との対、水素イオン電極と基準電極との対、酵素電極と基準電極との対、または作用電極と対向電極との対が基板上に形成され、この基板がテープに接着されている請求項(1)から(14)のいずれか一項に記載のテープ。

(16) 上記イオン選択性膜、水素イオン選択性膜、酵素膜、イオン電極と基準電極との対、水素イオ

ン電極と基準電極との対、酵素電極と基準電極との対、または作用電極と対向電極との対が、テープの幅方向に2列以上にわたって設けられている請求項(1)から(15)のいずれか一項に記載のテープ。

(17) 回転自在に支持されかつ所定間隔はなれて設けられた第1および第2のリールを備え、第1のリールに請求項(1)から(6)のいずれか一項に記載のセンス・テープが巻回され、このセンス・テープが第1のリールから所定の走行路を経て第2のリールに巻取られるように構成されているオプティカル・センサ用テープ・カセット。

(18) 回転自在に支持されかつ所定間隔はなれて設けられた第1および第2のリールを備え、第1のリールに請求項(7)から(10)のいずれか一項に記載のセンス・テープが巻回され、このセンス・テープが第1のリールから所定の走行路を経て第2のリールに巻取られるように構成されているボテンショメトリック・センサ用テープ・カセット。

(19) 回転自在に支持されかつ所定間隔はなれて設けられた第1および第2のリールを備え、第1のリールに請求項(11)から(13)のいずれか一項に記載のセンス・テープが巻回され、このセンス・テープが第1のリールから所定の走行路を経て第2のリールに巻取られるように構成されているアンペロメトリック・センサ用テープ・カセット。

(20) 回転自在に支持された第3のリールを備え、第3のリールに吸水テープが巻回され、この吸水テープが第2のリールにセンス・テープと重ねて巻取られるように構成されている請求項(17)、(18)または(19)に記載のテープ・カセット。

(21) センス・テープの走行路にそって設けられ、この走行路を走行するセンス・テープを支持する支持板を備えている請求項(17)から(20)のいずれか一項に記載のテープ・カセット。

(22) 上記走行路の上方に窓があけられている請求項(17)から(21)のいずれか一項に記載のテープ・カセット。

(23) 固定保持用の永久磁石を備えている請求項(17)から(22)のいずれか一項に記載のテープ・カセット。

(24) 上記イオン選択性膜、水素イオン選択性膜または酵素膜の上に試料溶液が滴下された請求項(1)から(6)のいずれか一項に記載のセンス・テープを用いるものであって、

上記センス・テープの巻取機構。

上記イオン選択性膜、水素イオン選択性膜または酵素膜の吸光度を測定するための光源と光検出器、および

上記光検出器の出力信号が表わす値をイオン濃度または基質濃度に換算する演算手段、  
を備えたオプティカル・センサ。

(25) 請求項(17)に記載のテープ・カセットを装着するためのカセット装着機構。

上記第2のリールを回転させて少なくとも上記センス・テープを巻取るための巻取機構。

上記イオン選択性膜、水素イオン選択性膜または酵素膜上に試料溶液が滴下されたときに、これ

(28) 請求項(18)に記載のテープ・カセットを装着するためのカセット装着機構。

上記第2のリールを回転させて少なくとも上記センス・テープを巻取るための巻取機構。

上記イオン電極、水素イオン電極もしくは酵素電極と基準電極とにそれぞれ接触する接触子を備え、これらの電極間に試料溶液が滴下されたときに生じる電位差を測定する電位差計、および

上記電位差計の出力信号が表わす値をイオン濃度または基質濃度に換算する演算手段。

を備えたポテンショメトリック・センサ。

(29) 上記接触子を上記電極に接触離間させる機構を備えている請求項(28)に記載のポテンショメトリック・センサ。

(30) 換算されたイオン濃度または基質濃度を表わす値を表示する表示装置を備えている請求項(27)、(28)または(29)に記載のポテンショメトリック・センサ。

(31) 上記作用電極と対向電極との間に試料溶液が滴下された請求項(11)から(13)のいずれか一項に

らの膜の吸光度を測定するための光源と光検出器、および

上記光検出器の出力信号が表わす値をイオン濃度または基質濃度に換算する演算手段、  
を備えたオプティカル・センサ。

(26) 換算されたイオン濃度または基質濃度を表わす値を表示する表示装置を備えている請求項(24)または(25)に記載のオプティカル・センサ。

(27) 上記イオン電極、水素イオン電極もしくは酵素電極と基準電極との間に試料溶液が滴下された請求項(7)から(10)のいずれか一項に記載のセンス・テープを用いるものであって、

上記センス・テープの巻取機構。

上記イオン電極、水素イオン電極もしくは酵素電極と基準電極とにそれぞれ接触する接触子を備え、これらの電極間の電位差を測定する電位差計、および

上記電位差計の出力信号が表わす値をイオン濃度または基質濃度に換算する演算手段、

を備えたポテンショメトリック・センサ。

記載のセンス・テープを用いるものであって、  
上記センス・テープの巻取機構。

上記作用電極と対向電極とにそれぞれ接触する接触子を備え、これらの電極間に流れる電流を測定する電流計、および

上記電流計の出力信号が表わす値をイオン濃度または基質濃度に換算する演算手段、

を備えたアンペロメトリック・センサ。

(32) 請求項(19)に記載のテープ・カセットを装着するためのカセット装着機構。

上記第2のリールを回転させて少なくとも上記センス・テープを巻取るための巻取機構。

上記作用電極と対向電極とにそれぞれ接触する接触子を備え、これらの電極間に試料溶液が滴下されたときに流れる電流を測定する電流計、および

上記電流計の出力信号が表わす値をイオン濃度または基質濃度に換算する演算手段、

を備えたアンペロメトリック・センサ。

(33) 上記接触子を上記電極に接触離間させる機構

を備えている請求項(32)に記載のアンペロメトリック・センサ。

(34)換算されたイオン濃度または基質濃度を表わす値を表示する表示装置を備えている請求項(31)、(32)または(33)に記載のアンペロメトリック・センサ。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 発明の背景

##### 技術分野

この発明はイオン・センシング・テープ、酵素テープ、テープ・カセットおよびこれらを用いたセンサに関し、さらに詳しくは、オプティカルpHセンサを含むオプティカル・イオン・センサ用のイオン・センシング・テープ、オプティカル酵素センサ用の酵素テープ、ポテンショメトリック・イオン・センサ用のイオン・センシング・テープ、ポテンショメトリック酵素センサ用の酵素テープ、アンペロメトリック・イオン・センサ用のイオン・センシング・テープ、アンペロメトリック酵素センサ用の酵素テープ、これらの

(a) 時間のかかる前処理（後に詳述する）を測定のたびごとにしなければならない。

(b) 医薬品、食品、化学薬品の品質管理は、オンラインで使用できるpHセンサがないこともあって、バッチ式で行なわれており、人手がかかる。

(c) 多成分同時測定ができない。

(d) 連続測定ができない。

(e) ガラスpH電極は、標準電極として使用している銀／塩化銀電極から微量ではあるが銀イオンが溶液に混入する。

これらの多くは他のイオン・センサや酵素センサにもあてはまる共通の問題点であり、解決が望まれていた。

ガラスpH電極を用いて正確なpH値を得るために、つきの前処理を測定のたびごとにしなければならない。ここでは、酸性溶液のpH値を評価するときの手順を一例とて示す。

(1) ガラスpH電極をpH 6.86（中性）の標準緩衝液に浸し、センサ部の表示がpH 6.86を示すように調整する。

イオン・センシング・テープおよび酵素テープをカセット・タイプにコンパクトにまとめたテープ・カセット、ならびに上記イオン・センシング・テープ、酵素テープまたはテープ・カセットを用いてpH値を含むイオン濃度を測定するためのオプティカル、ポテンショメトリック、アンペロメトリック・イオン・センサ（pHセンサを含む）、および基質濃度を測定するためのオプティカル、ポテンショメトリック、アンペロメトリック酵素センサに関する。

##### 従来技術とその問題点

pHセンサを例にとって説明する。pHセンサには、pH指示薬、ガラスpH電極、pHFETなどがある。このうち、ガラスpH電極は、信頼度が最も高く、前処理すれば繰返し使用できるので、医薬品、食品、化学薬品の品質管理、健康苦理、環境計測、バイオテクノロジーなど多くの分野にわたってよく利用されている。

しかしながら、ガラスpH電極にはつぎのような問題点がある。

- (2) ガラスpH電極を水洗し、水滴を拭き取る。
- (3) ガラスpH電極をpH 4.01（酸性）の標準緩衝液に浸し、センサ部の表示がpH 4.01を示すように調整する。
- (4) ガラスpH電極を水洗し、水滴を拭き取る。
- (5)(1)および(3)の調整が不要になるまで、(1)～(4)の操作を繰返す。通常2～3回程度の繰返しが必要である。

#### 発明の概要

##### 発明の目的

この発明はイオン・センサに適したイオン・センシング・テープを提供することを目的とする。

この発明は酵素センサに適した酵素テープを提供することを目的とする。

この発明は上記イオン・センシング・テープや酵素テープをコンパクトにまとめたテープ・カセットを提供することを目的とする。

この発明は上記イオン・センシング・テープ、酵素テープまたはテープ・カセットを用いてイオン濃度や基質濃度を測定するためのセンサ（イオ

ン・センサ、pHセンサ、酵素センサ)を提供することを目的とする。

#### 発明の構成、作用および効果

この発明によるオプティカル・イオン・センサのためのイオン・センシング・テープは、検出すべきイオン濃度に応じて特定波長または特定波長帯の吸光度が変化するイオン選択性膜が一面上に長手方向にそって設けられていることを特徴とする。

この発明によるオプティカル水素イオン・センサ(pHセンサ)のための水素イオン・センシング・テープは、水素イオン濃度に応じて特定波長または特定波長帯の吸光度が変化する水素イオン選択性膜が一面上に長手方向にそって設けられていることを特徴とする。

この発明によるオプティカル酵素センサのための酵素テープは、検出すべき基質と反応して水素イオンを生じさせる酵素と、水素イオン濃度に応じて特定波長または特定波長帯の吸光度が変化する水素イオン選択性物質とを含む酵素膜が一面上

ることを特徴とする。

この発明によるポテンショメトリック水素イオン・センサ(pHセンサ)のためのイオン・センシング・テープは、水素イオン濃度に応じて電位が変化する水素イオン電極と基準電極との相互に間隔をはなしかつ絶縁された状態で配置されてなる対が一面上に長手方向にそって所定間隔ごとに設けられていることを特徴とする。

この発明によるポテンショメトリック酵素センサのための酵素テープは、検出すべき基質と反応する酵素を含み、この反応に応じて電位が変化する酵素電極と基準電極との相互に間隔をはなしかつ絶縁された状態で配置されてなる対が一面上に長手方向にそって所定間隔ごとに設けられていることを特徴とする。この酵素テープにおいて、上記酵素電極は、たとえば検出すべき基質と反応して水素イオンを生じさせる酵素と、水素イオン濃度に応じて電位が変化する水素イオン選択性物質とを含んでいる。

この発明によるアンペロメトリック・イオン・

に長手方向にそって設けられていることを特徴とする。

上記イオン・センシング・テープ、水素イオン・センシング・テープおよび酵素テープ(これらをまとめてセンス・テープという)において、上記イオン選択性膜、水素イオン選択性膜または酵素膜はテープの長手方向に連続して設けてもよいし、テープの長手方向に所定間隔ごとに分離して設けてもよい。

また、上記センス・テープにおいて、上記イオン選択性膜、水素イオン選択性膜または酵素膜の試料溶液滴下場所に、滴下された試料溶液を保持してその流出を防止するためのくぼみを形成しておくとよい。

この発明によるポテンショメトリック・イオン・センサのためのイオン・センシング・テープは、検出すべきイオン濃度に応じて電位が変化するイオン電極と基準電極との相互に間隔をはなしかつ絶縁された状態で配置されてなる対が一面上に長手方向にそって所定間隔ごとに設けられてい

センサのためのイオン・センシング・テープは、検出すべきイオン濃度に応じて電流が変化する作用電極と対向電極との相互に間隔をはなしかつ絶縁された状態で配置されてなる対が一面上に長手方向にそって所定間隔ごとに設けられていることを特徴とする。

この発明によるアンペロメトリック酵素センサのための酵素テープは、検出すべき基質と反応する酵素を含み、この反応に応じて電流が変化する作用電極と対向電極との相互に間隔をはなしかつ絶縁された状態で配置されてなる対が一面上に長手方向にそって所定間隔ごとに設けられていることを特徴とする。この酵素テープの一実施態様において、上記作用電極は、検出すべき基質と反応して水素イオンを生じさせる酵素と、水素イオン濃度に応じて電流が変化する水素イオン選択性物質とを含んでいる。

上記ポテンショメトリックおよびアンペロメトリック・イオン・センサのためのイオン・センシング・テープ、ならびにポテンショメトリックお

およびアンペロメトリック酵素センサのための酵素テープ（これらもまた、まとめてセンス・テープと総称する）において、上記イオン電極、水素イオン電極もしくは酵素電極と基準電極との対向する部分、または上記作用電極と対向電極との対向する部分に、滴下された試料溶液を保持するための凹部を形成することが好ましい。

上記すべての種類のセンス・テープにおいて、上記イオン選択性膜、水素イオン選択性膜、酵素膜、イオン電極と基準電極との対、水素イオン電極と基準電極との対、酵素電極と基準電極との対、または作用電極と対向電極との対を基板上に形成し、この基板をテープに接着するようにしてもよい。

さらに、上記イオン選択性膜、水素イオン選択性膜、酵素膜、イオン電極と基準電極との対、水素イオン電極と基準電極との対、酵素電極と基準電極との対、または作用電極と対向電極との対を、テープの幅方向に2列（2トラック）以上にわたって設けることによりマルチ・タイプのセン

に構成されていることを特徴とする。

この発明によるアンペロメトリック・センサのためのテープ・カセットは、回転自在に支持されかつ所定間隔はなれて設けられた第1および第2のリールを備え、第1のリールに上述したアンペロメトリック・センサのためのセンス・テープが巻回され、このセンス・テープが第1のリールから所定の走行路を経て第2のリールに巻取られるように構成されていることを特徴とする。

上記すべての種類のテープ・カセットにおいて、回転自在に支持された第3のリールを設け、第3のリールに吸水テープを巻回しておき、この吸水テープを第2のリールにセンス・テープと重ねて巻取られるように構成するとよい。これによりセンス・テープ上に滴下されかつ測定の終了した試料溶液が第2のリールに巻取られるときに吸水テープに吸い込まれ、試料溶液がこぼれ落ちたりする問題が解決される。

さらに上記テープ・カセットにおいて、センス・テープの走行路にそって、この走行路を走行

ス・テープが実現する。イオン選択性膜と酵素膜というように、異種物質測定のための複数の膜または電極対を1つのテープ上に設けててもよい。これにより多成分同時測定が可能となる。

この発明によるオプティカル・センサ（イオン・センサ、水素イオン・センサ、酵素センサ）のためのテープ・カセットは、回転自在に支持されかつ所定間隔はなれて設けられた第1および第2のリールを備え、第1のリールに上述したオプティカル・センサのためのセンス・テープが巻回され、このセンス・テープが第1のリールから所定の走行路を経て第2のリールに巻取られるように構成されていることを特徴とする。

この発明によるボテンショメトリック・センサのためのテープ・カセットは、回転自在に支持されかつ所定間隔はなれて設けられた第1および第2のリールを備え、第1のリールに上述したオプティカル・センサのためのセンス・テープが巻回され、このセンス・テープが第1のリールから所定の走行路を経て第2のリールに巻取られるよう

するセンス・テープを支持する支持板を設けるとよい。これにより、測定時等におけるセンス・テープのたるみが防止され、正確な測定が担保される。

上記テープ・カセットをセンサ本体に固定するために永久磁石を設けるとよい。

この発明によるオプティカル・センサは上述したオプティカル・センサのためのセンス・テープを用いる。このセンス・テープ上の上記イオン選択性膜、水素イオン選択性膜または酵素膜の上に試料溶液が滴下される。上記オプティカル・センサは、上記センス・テープの巻取機構、上記イオン選択性膜、水素イオン選択性膜または酵素膜の吸光度を測定するための光源と光検出器、および上記光検出器の出力信号が表わす値をイオン濃度または基質濃度に換算する演算手段を備えている。

この発明によるオプティカル・センサは上述したオプティカル・センサのためのテープ・カセットを用いる。このオプティカル・センサは、上記

テープ・カセットを装着するためのカセット装置機構、上記第2のリールを回転させて少なくとも上記センス・テープを巻取るための巻取機構、上記イオン選択性膜、水素イオン選択性膜または酵素膜上に試料溶液が滴下されたときに、これらの膜の吸光度を測定するための光源と光検出器、および上記光検出器の出力信号が表わす値をイオン濃度または基質濃度に換算する演算手段を備えている。

上記オプティカル・センサには好ましくは、換算されたイオン濃度または基質濃度を表わす値を表示する表示装置を設ける。

この発明のオプティカル・センサによると、試料溶液に含まれるイオン（水素イオンを含む）の濃度または基質の濃度が上記イオン選択性膜または酵素膜等の吸光度の変化として検出され、これに基づいて算出される。

オプティカル・センサには透過形と反射形とがある。

この発明によるポテンショメトリック・センサ

液が滴下されたときに生じる電位差を測定する電位差計、および上記電位差計の出力信号が表わす値をイオン濃度または基質濃度に換算する演算手段を備えている。

このポテンショメトリック・センサはさらに、上記接触子を上記電極に接触離間させる機構を備えている。

好ましくは換算されたイオン濃度または基質濃度を表わす値を表示する表示装置を設ける。

この発明のポテンショメトリック・センサによると、試料溶液に含まれるイオン濃度または基質濃度に応じて上記電極間に電位差が生じ、この電位差を検出することによりイオン濃度または基質濃度が測定される。

この発明によるアンペロメトリック・センサは上述したアンペロメトリック・センサのためのセンス・テープを用いる。このセンス・テープ上の上記作用電極と対向電極との間に試料溶液が滴下される。上記アンペロメトリック・センサは、上記センス・テープの巻取機構、上記作用電極と対

は上述したポテンショメトリック・センサのためのセンス・テープを用いる。このセンス・テープ上の上記イオン電極、水素イオン電極もしくは酵素電極と基準電極との間には試料溶液が滴下される。上記ポテンショメトリック・センサは、上記センス・テープの巻取機構、上記イオン電極、水素イオン電極もしくは酵素電極と基準電極とにそれぞれ接触する接触子を備え、これらの電極間の電位差を測定する電位差計、および上記電位差計の出力信号が表わす値をイオン濃度または基質濃度に換算する演算手段を備えている。

この発明によるポテンショメトリック・センサは上述したポテンショメトリック・センサのためのテープ・カセットを用いる。このポテンショメトリック・センサは上記テープ・カセットを装着するためのカセット装置機構、上記第2のリールを回転させて少なくとも上記センス・テープを巻取るための巻取機構、上記イオン電極、水素イオン電極もしくは酵素電極と基準電極とにそれぞれ接触する接触子を備え、これらの電極間に試料溶

向電極とにそれぞれ接触する接触子を備え、これらの電極間に流れる電流を測定する電流計、および上記電流計の出力信号が表わす値をイオン濃度または基質濃度に換算する演算手段を備えている。

この発明によるアンペロメトリック・センサは、上述したアンペロメトリック・センサのためのテープ・カセットを用いる。このアンペロメトリック・センサは、上記テープ・カセットを装着するためのカセット装置機構、上記第2のリールを回転させて少なくとも上記センス・テープを巻取るための巻取機構、上記作用電極と対向電極とにそれぞれ接触する接触子を備え、これらの電極間に試料溶液が滴下されたときに流れる電流を測定する電流計、および上記電流計の出力信号が表わす値をイオン濃度または基質濃度に換算する演算手段を備えている。

このアンペロメトリック・センサはさらに、上記接触子を上記電極に接触離間させる機構を備えている。

好ましくは換算されたイオン濃度または基質濃度を表わす値を表示する表示装置を設ける。

この発明のアンペロメトリック・センサによると、試料溶液に含まれるイオン濃度または基質濃度に応じて上記電極間に電流が流れ、この電流を検出することによりイオン濃度または基質濃度が測定される。

この発明によると、試料溶液をセンス・テープ上に微量滴下するだけで測定が可能であるから微量の試料溶液で足り、かつ試料溶液をよごすことがない。

また、センス・テープ、テープ・カセットは使い捨てであり、取扱いが簡便である。とくにカセット・タイプにすることにより交換が容易となる。

従来のガラス pH電極のような前処理が不要であるから、迅速な測定が可能となる。

さらに、試料溶液の滴下、センス・テープの送りは自動化することが可能であり、また連続測定も可能となるから、人手を要することなく多量の

従動軸15および16がそれぞれ前方に突出するよう設けられている。支持ビン17および18は本体10に固定されている。駆動軸14、従動軸15および16は回転自在であり、かつこれらの軸の周面には所定角度間隔で軸の長さ方向にのびる凸条が形成されている。さらに pHセンサ本体10の前面の下半部の各軸14～16よりも少し上の位置には前方に突出するように光源11が設けられている。この光源11の真上の位置に上述した光検出器12が位置し、光源11からの投射光を受光する。pHセンサ本体10のケースがプラスチック等の非磁性材料で構成される場合には本体前面において光源11の下方の位置に、磁性体板（たとえば鉄板）19が取付けられる。

テープ・カセット30のケースにはその左右の上部の位置に孔37および38があけられている。また、永久磁石39が設けられている。テープ・カセット30は孔37および38にビン17および18がそれぞれ挿入されることにより、pHセンサ本体10の前面下半部に装着される。このとき、永久磁石39

試料の測定が短時間でできる。そして、インラインに対応が可能となる。

#### 実施例の説明

##### (1) オプティカル・センサ

オプティカル・センサ（光学的または光検出型センサ）の例として、まずカセット・テープ式pHセンサについて説明する。

第1図はカセット・テープ式pHセンサの使用状態を線図的に表わしたものであり、第2図はその電気的構成を示すブロック図である。第3図はpHセンサ本体の外観を示し、第4図はカセット・タイプの水素イオン(H<sup>+</sup>)センシング・テープ(テープ・カセット)を拡大して示すものである。

主に第1図、第3図および第4図を参照して、pHセンサ本体10はその前面の上半部に光検出器12と表示器13とを備えている。pHセンサ本体10の前面の下半部はテープ・カセット30を装着するための部分であり、左右の上部に支持ビン17および18が、高さの中間部にリール駆動軸14ならびに

がpHセンサ本体10の前面板（前面板が磁性体の場合）または磁性体板19に吸着することにより、テープ・カセット30が固定される。

テープ・カセット30内には3個のリール34、35および36が回転自在に支持されている。リール35は水素イオン・センシング・テープ50を巻回しておくもの、リール36は吸水テープ60を巻回しておくもの、リール34は水素イオン・センシング・テープ50および吸水テープ60を重ねて一緒に巻取るものである。水素イオン・センシング・テープ50の詳細については後述するが、第1図および第4図ではテープ上に設けられた水素イオン選択性膜等の図示が省略されている。吸水テープ60はたとえば吸水紙によって、または吸水紙を合成樹脂テープで補強することによって構成される。

テープ・カセット30のケース31の前、後面板にはリール34～36をそれぞれ支持する部分に孔があけられ、ここに回転支持機構が設けられている。リール35に関して回転支持機構を説明すると、ケース31の前、後面板にあけられた孔の内周縁に

ケース内方に突出した環状突部31aが形成されている。一方、リール35の中央の孔の内周壁の両面側の入口部分には環状の溝35bが形成されている。そして、ケース31の前、後面板の環状突部31aがリールの環状溝35bに両側からゆるくはまることにより、リール35は回転自在に支持されている。他のリール34および36についても同様である。

さらにリール34、35および36の中央の孔の内周壁には内側に突出する複数の突起34a、35aおよび36aがそれぞれ設けられている。テープ・カセット30がpHセンサ本体10に装着されたときに、各軸14、15および16がこれらのリール34、35および36の中央孔内に入りかつ各軸14、15および16の凸条がこれらの突起34a、35aおよび36aと噛み合う。これにより、駆動軸14の回転に伴ってリール34が回転し、リール34によるテープ50および60の巻取りに伴ってリール35および36がそれぞれ回転し、これに噛み合う従動軸15および16も回転する。

穴32があけられている。テープ・カセット30がpHセンサ本体10に装着されると、光源11と光検出器12との間に透明支持板40、水素イオン・センシング・テープ50および窓33が位置することになる。

第2図を参照して、pHセンサ本体10には、上述した光源11、光検出器12および表示器13に加えて、演算制御回路20、モータ21、モータ駆動回路22等が内蔵されている。演算制御回路20は、光検出器12から得られる信号を用いて、所定の演算式またはテーブルにしたがってpH値を算出するとともに、この得られたpH値を表示器13に表示するよう制御する。光検出器12の出力信号は一般的にはデジタル信号に変換され、演算制御回路20ではデジタル処理が行なわれるであろう。モータ21は駆動軸14を回転駆動するためのものである。もちろん本体10内にはモータ21の回転出力を減速する機構を含むテープ駆動のための機構が内蔵されている。pHセンサ本体10はコンピュータ(たとえば、いわゆるバーソナル・コンピュー-

タ)に接続されており、測定条件の設定等はこのコンピュータによって行なわれる。そして、演算制御回路20およびモータ駆動回路22はコンピュータからの指令に応答して動作し、演算制御回路20で得られるpH値はコンピュータに転送される。

テープ・カセット30のケース31の上面において、リール35と34との間の位置には窓33があけられている。この窓33は、pHを測定すべき試料溶液をテープ50上に滴下するとともに、光源11からの光を通すためである。この窓33の下方の位置には、テープ50の走行路にそってテープ50のたわみをなくするための透明支持板40が設けられ、ケース31に固定される。さらに、ケース31の後面板(本体10に接する側の板)には、テープ・カセット30がpHセンサ本体10に装着されたときに、光源11がケース31内に侵入するのを許容するための

タ)に接続されており、測定条件の設定等はこのコンピュータによって行なわれる。そして、演算制御回路20およびモータ駆動回路22はコンピュータからの指令に応答して動作し、演算制御回路20で得られるpH値はコンピュータに転送される。pHセンサ本体10にはさらに必要ならば、水素イオン・センシング・テープ50を一定長ずつ送るためにテープ送り制御回路等も設けられるであろう。

第5図は水素イオン・センシング・テープ50の一例を、第6図は同テープ50の他の例を、第7図は第5図または第6図のⅦ-Ⅶ線にそろばん断面図をそれぞれ示している。第7図ならびに後述する第8図、第10図、第12図および第13図の断面図、ならびに第17図から第20図の斜視図において、より分りやすくするとともに作図の便宜上、厚さ方向が拡大して描かれている。

テープ50それ自体はたとえば合成樹脂による薄い透明テープであり、このテープ50上に水素イオン選択性(感応性)膜52を設けることにより水素

イオン・センシング・テープが構成される。

水素イオン選択性膜52の一例としてポリアニリン膜またはその誘導体膜を挙げることができる。ポリアニリン膜またはその誘導体膜はそれが接触する試料溶液中の水素イオン濃度( $H^+$ 濃度またはpH濃度)に応じて吸収スペクトルが変化するので、光源11から特定波長または特定波長帯の光を投射し、その光の吸光度を光検出器12を用いて測定することにより水素イオン濃度を検出することができる。この場合、水素イオン濃度と吸光度とは直線関係にある。ポリアニリン膜を電解重合法で形成するときには電極が必要となるので、テープ50上にあらかじめ透明電極(NESA/ITO膜など)51を設けておく。ポリアニリン膜を化学重合法で作成するときには電極51は不要である。

水素イオン選択性膜52の他の例としては、pH指示薬(チモールブルー、メチルオレンジ、メチルレッド、フェノールフタレイン等の一般に用いられるpH指示薬でよい)を透明な高分子(アセチルセルロースなど)を用いて固定化した膜を挙

め薄い透明基板54上に透明電極51を形成しておき、この透明基板54上の透明電極51上にポリアニリン膜52を形成し、このようなポリアニリン膜52を有する基板54をテープ50上に接着するようにしてもよい。

必要ならばテープ50の一側または両側の縁部などに、テープ50の長手方向に一定間隔でマーカを記入しておく。このマーカを光検出器12または他のフォトセンサで読み取り、その読み取り信号に基づいてテープ50の送り(巻取り)を制御することができる。

第1図に戻って、テープ・カセット30はpHセンサ本体10に装着されている。

pH測定を自動的に行なう場合には連続分注装置70が用いられる。連続分注装置70の各ノズル71からはpHを測定すべき試料溶液が順次、一定時間間隔で、光検出器12よりもリール35寄りの位置において、カセット30の窓33を通して、水素イオン・センシング・テープ50上の水素イオン選択性膜52のくぼみ53内に滴下される。

げることができる。これらのpH指示薬はpH値に応じて色が変化するので、この色の変化を光源11と光検出器12で検知することにより、試料溶液のpH範囲を知ることができる。色の変化の検出も特定の波長または波長帯の光に関するpH指示薬固定化膜の吸光度の測定により行なわれる。

このようなテープ50上に設けられた水素イオン選択性膜52の表面には円形または楕円形の液溜め用くぼみ53が形成されている。このくぼみ53は水素イオン選択性膜52上に滴下された試料溶液がこぼれ落ちないようにするためであり、できるだけ大きくするとよい。このようなくぼみ53は丸味をもつ梯の端面を水素イオン選択性膜52に押しあてることにより容易に形成することができる。

水素イオン選択性膜52は第5図に示すようにテープ52の一面上に連続的に設けてよいし、第6図に示すように、一定間隔ごとに相互に分離した形で設けることもできる。さらに、ポリアニリン膜を電解重合法で形成するときのように電極が必要な場合には、第8図に示すように、あらかじ

連続分注装置70を用いずに、作業員がピボット、スポット等の分注器を用いて手動で試料溶液を水素イオン選択性膜52のくぼみ53内に滴下するようにしてもよい。この場合にはpHセンサ本体10に押ボタン・スイッチ等を設けておき、試料溶液を滴下後作業員がこのスイッチを押すと、このスイッチ入力に応答してくぼみ53内の試料溶液を測定位置(光源11から光検出器12に向う投射光が照射される位置)まで移動させるようにテープ50が駆動、制御されるとよい。

いずれにしても試料溶液が水素イオン選択性膜52のくぼみ53に滴下されると、水素イオン選択性膜52はこの試料溶液と反応して変色する。水素イオン・センシング・テープ50はモータ21によって駆動される巻取リール34の回転により移動し、試料溶液を受けたくぼみ53が測定位置までくる。この測定位置において、光源11からの光がこのくぼみ53の位置を通過して光検出器12によって受光されることにより反応した水素イオン選択性膜52の吸光度が測定される。

上述のように、水素イオン選択性膜52がポリアニリンまたはその誘導体膜の場合には吸光度と試料溶液のpH値とは直線関係にある。光検出器12の出力信号が表わす吸光度が演算制御回路20において、あらかじめ設定された上記直線関係を表わす式またはテーブル等を用いてpH値に換算され、そのpH値が表示器13に表示されるとともにコンピュータに伝送される。この測定時において透明支持板40の存在によってテープ50がたわむことはない。

測定が終了すると水素イオン選択性膜52は巻取リール34によってさらに巻取られる。このとき、テープ50のくぼみ53側の面に重ねて吸水テープ60が巻取られるので、くぼみ53内の試料溶液は吸水テープ60に吸収られ、ケース31内等にこぼれ落ちることはない。

上記動作において、くぼみ53が測定位置にきたときに一旦停止し、測定後再び送るというように、テープ50を間欠的に移送するようにしてもよいし、ゆっくりとした速度で連続的に移送しても

12Aおよび12Bの出力信号はマルチブレクサのような切換スイッチで交互に切換えられて演算制御回路20に与えられる。もちろん、2つの水素イオン選択性膜52のそれぞれに対して別個の光源を設けてもよいのはいうまでもない。

テープ50上には3トラック以上の水素イオン選択性膜を形成してもよいのはいうまでもない。水素イオン選択性膜は第6図に示すように所定長さごとに分離することもできるのはいうまでもない。また、上述したように電極51を設けない場合もあり、第8図に示すように透明基板54を設ける場合もある。

上記実施例と同じ原理により水素イオン濃度以外の他のイオン濃度の測定も可能である。この場合には測定すべきイオンに反応して吸光度が変化する物質からなるイオン選択性膜が設けられたイオン・センシング・テープを用いればよい。

次にオプティカル・センサの他の例として、カセット・テープ式酵素センサについて説明する。

酵素センサにおいても基本的には第1図から第

よい。また、テープ50の移送をより正確に行なうために、巻取り駆動軸14とは別に、pHセンサ本体10の前面にピンチ・ローラ等を含むテープ送り機構を設け、テープ・カセット30がpHセンサ本体10に装着されたときにテープ50をピンチ・ローラで挟み、送るようにしてもよい。

第9図および第10図はマルチタイプの水素イオン・センシング・テープの例を示している。テープ50上に2列(2トラック)にわたって水素イオン選択性膜52が形成されている。このようなテープを用いることにより同時に二種類の試料溶液のpH値を測定することが可能となる。

発光素子11Aとこの発光素子11Aからの広がる出射光を比較的幅の広い平行光に変換するレンズ系11Bとを光源11に設け、光源11の出射光によってテープ50上の2列の水素イオン選択性膜52の両方を照射するようにすると光源11は1個で足りる。光検出器12には各水素イオン選択性膜52を通過する光をそれぞれ受光する2つの受光素子12Aおよび12Bが設けられている。これらの受光素子

4図に示す構成がそのままあてはまる。以下に、上述したpHセンサと異なる点について述べる。

酵素センサのためのテープ・カセットには、上述した水素イオン・センシング・テープ50に代えて酵素テープが用いられる。この酵素テープ80の一例が第11図および第12図に示されている。テープ80その自体は透明な合成樹脂テープであり、その上に酵素膜85が一定長さごとに相互に分離して設けられている。この酵素膜85は、試料溶液中の基質と酵素が反応するときに生成する有機酸によるpH濃度の変化に応じて特定波長または特定波長帯の吸光度が変化するものである。

第12図に示される酵素膜85は多層膜であり、テープ80上の透明電極層81とこの上に積層された水素イオン選択性層82とその上に積層された固定化酵素層83とから構成され、固定化酵素層83には試料溶液を保持するためのくぼみ86が形成されている。水素イオン選択性層82はたとえば上述したポリアニリン層またはその誘導体層である。固定化酵素層83の代表例としては尿素濃度を検出する

場合に用いるウレアーゼ固定化層、グルコース濃度を検出する場合に用いるグルコースオキシダーゼ固定化層等がある。固定化酵素層83はそのくぼみ86に滴下された試料溶液中の基質を分解して酸またはアルカリを生じさせ、この酸またはアルカリによるpH濃度の変化に応じてポリアニリン層またはその誘導体層の吸収スペクトルが変化するので、上述した光源11と光検出器12との組合せによって吸光度の変化を測定し、この吸光度を演算制御回路によって試料溶液中の基質濃度に換算することができる。

第13図は酵素膜85の他の例を示すもので、この酵素膜85は、透明電極81とその上に形成された固定化酵素層84とからなり、固定化酵素層84はポリアニリン層またはその誘導体層に酵素を固定化したものである。

第12図および第13図において透明電極81は必ずしもなくてもよい。また、第8図を参照して説明したように、基板上に酵素膜85を設け、この基板をテープに接着することにより酵素テープを構成

ある。

上記実施例ではいずれも、光源からの光をイオン選択性膜または酵素膜を透過させ、この透過光を光検出器で検出しているが、反射型にもこの発明は適用できる。すなわち、光源からの光をイオン選択性膜または酵素膜に投射し、その反射光を光検出器で検出する。反射光量の測定により結果的に吸光度が測定される。この場合にはテープ・カセットには穴32が不要となる。

## (2) ポテンショメトリック・センサ

ポテンショメトリック・センサ（電位検出型センサ）の例としてまずカセット・テープ式pHセンサについて第14図から第18図を参照して説明する。

第14図および第15図は、上述した第1図および第2図に対応する図面であり、これらの図面と同一物には同一符号を付して説明を省略し、異なる点についてのみ言及する。第16図は水素イオン・センシング・テープの平面図、第17図および第18図はpH測定時の様子を示す斜視図である。

することもできる。

さらに酵素テープの例としては、テープ上に酵素とpH指示薬をアセチルセルロース等の透明高分子を用いて固定化した酵素膜を形成したものを持げることができよう。

第11図においては酵素膜85はテープ上に一定間隔で分離して設けられているが、第5図に示すように連続した酵素膜85をテープ上に形成してもよい。

さらに、第9図および第10図を参照して説明したように、透明テープ上に2トラック以上の連続したまたは分離した酵素膜を設けてマルチタイプの酵素テープを構成することもできる。この場合に、あるトラックには上述したイオン選択性膜を、他のトラックには酵素膜をそれぞれ設け、イオン・センサと酵素センサの両方の機能をもたせるようにすることもできる。

上記のような酵素テープを内蔵したテープ・カセットを用いた酵素センサの全体的な動作は第1図を参照して説明したpHセンサの動作と同じで

第14図および第15図を参照して、ポテンショメトリックpHセンサでは水素イオン電極（作用電極）と基準電極との間の電位差を測定するために電位差計23が設けられ、pHセンサ本体90内に内蔵されている。電位差計23は各電極に接触する2つの接触子92を備え、これら接触子92は保持部材91に相互に絶縁された状態で取付けられている。接触子92は針状のもので保持部材91から下方に伸びている。保持部材91は昇降機構25に昇降自在に支持されている。昇降機構25はpHセンサ本体90において、オプティカルpHセンサ本体10（第1図）における光検出器12の位置に設けられている。ポテンショメトリックpHセンサではオプティカルpHセンサにおける光源11に対応するものは設けられていない。

テープ・カセット30Aにおいて、上述した水素イオン・センシング・テープ50に代えてポテンショメトリックpHセンサ用の水素イオン・センシング・テープ100が備えられている。このテープ100の構成については後述する。支持板40は透

明である必要はない。また穴32も不要である。

昇降機構25は演算制御回路24、モータ駆動回路22等とともにコンピュータからの指令に応答して接触子92をもつ保持部材91を昇降する。その昇降動作については後述する。演算制御回路24は電位差／pH換算機能をもっている。

第16図および第17図を参照して、ポテンショメトリックpHセンサ用の水素イオン・センシング・テープ100のテープそれ自体は合成樹脂等でつくられた薄いテープである。このテープは透明である必要はないが、少なくともその表面は、好みしくは全体的に電気的絶縁性をもっていることが必要である（後述するように絶縁性基板を設けた場合にはその必要はない）。テープの一面上には、水素イオン電極105と基準電極106との対が、一定間隔でその長手方向に配列されて設けられている。水素イオン電極105と基準電極106はテープの幅方向に間隔をおいて並べられ、かつ互いに平行である。

水素イオン電極105は電極101とその上に形成

電極101の一部が露出している。この露出している部分に接触子92が接触するように配置することにより、電極105と接触子92との接触が確実となる。

水素イオン電極の他の例としては、 $\text{SnO}_2$ （酸化第二スズ）またはTiN（窒化チタン）などのpH感応膜を用いることもでき、これらのpH感応膜はテープ上に設けられる。

水素イオン電極と基準電極とを絶縁性基板の上にあらかじめ形成し、この絶縁性基板をテープに接着してもよい。この場合に基板にもくぼみを形成することもできる。

第14図を参照して、連続分注装置10を用いてまたは作業員が手動で試料溶液を水素イオン・センシング・テープ100上の対をなす電極105と106の凹部107のところに両電極105、106にともに接触するように滴下すると、水素イオン電極105はこの試料溶液と反応して電位が変化する。水素イオン・センシング・テープ100は巻取リール34の回転により移動し、試料溶液が滴下された電極

された水素イオン選択性膜102とから構成されている。水素イオン選択性膜102としては、ポリアニリン膜、ポリビロール膜またはそれらの誘導体膜を用いることができる。ポリアニリン膜等はそれに接触する溶液のpH濃度に応じて電極電位が変化する。したがって、水素イオン電極105と基準電極106にそれぞれ接触子92を接触させてこれらの接触子92間の電位差を電位差計23で測定することによりpH値を検出することが可能である。電位差とpH値とは直線関係にある。基準電極106としては塩化銀／銀電極などが用いられる。

さらに水素イオン電極105と基準電極106とに、それらの対向する部分に、滴下された試料溶液の流れを防止するためのくぼみを形成するよう、凹部107が形成されている。この凹部107は電極105、106の接触子92が接触する部分とは少し離れた場所に形成することが好ましい。

第18図は水素イオン電極105の変形例を示しており、水素イオン電極105を構成する電極101が水素イオン選択性膜102よりも大きくつくられ、

105と106の凹部107以外の部分が測定位置までくる。すると、昇降機構25によって接触子92が下降し、水素イオン電極105と基準電極106のそれぞれに接触し、両電極105、106間の電位差が電位差計23により測定される。上述のように水素イオン電極105がポリアニリン膜等を含む場合には電位差と試料溶液のpH値は直線関係にある。電位差計23からの電位差を表わす信号が演算制御回路24に与えられ、この回路24において、あらかじめ設定された上記直線関係を表わす式またはテーブル等を用いて電位差がpH値に換算され、そのpH値が表示器13に表示されるとともにコンピュータに伝送される。この測定時において支持板40がテープ100を下方から受けているので、接触子92は電極105、106に確実に接触する。

電位差の測定が終了すると、接触子92は昇降機構25によって上方に移動され、所定高さ位置で待機する。また、水素イオン選択性膜100は、巻取りリール34によって巻取られる。このとき、テープ100の電極105、106が設けられた面に重ねて吸

水テープ60が巻取られるので、電極105、106間の試料溶液は吸水テープ60に吸収される。

ボテンショメトリック pHセンサに適用される水素イオン・センシング・テープにおいても、水素イオン電極と基準電極との対をテープの幅方向に2列(2トラック)以上にわたって配列してマルチ化することも可能である。この場合には保持部材91には2対以上の接触子が設けられるであろう。

上記実施例と同じ原理により水素イオン濃度以外の他のイオン濃度を測定するボテンショメトリック・イオン・センサを構成することも可能である。この場合には測定すべきイオンに反応して電位が変化する物質からなるイオン電極とこれに対向する基準電極とが設けられたイオン・センシング・テープを用いればよい。

次にボテンショメトリック・センサの他の例として、カセット・テープ式酵素センサについて説明する。

酵素センサにおいても基本的には第14図および

層、ポリビロール層またはその誘導体層である。固定化酵素層113の代表例としては尿素濃度を検出する場合に用いるウレアーゼ固定化層、グルコース濃度を検出する場合に用いるグルコースオキシダーゼ固定化層等がある。基準電極116はたとえば塩化銀／銀電極を用いて構成することができる。これらの酵素電極115と基準電極116の接触子92が接触する部分以外のところには試料溶液を保持する液溜めを形成するための凹部117が形成されている。

固定化酵素層113は凹部117に滴下された試料溶液中の基質を分解して酸またはアルカリを生じさせ、この酸またはアルカリによるpH濃度の変化に応じてポリアニリン層、ポリビロール層またはその誘導体層112の電位が変化するので、酵素電極115と基準電極116に接触子92をそれぞれ接觸させ、接触子92間の電位差を測定することにより、この電位差を演算制御回路によって試料溶液中の基質濃度に換算することができる。

水素イオン選択性層112の他の例としては、

第15図に示す構成がそのままあてはまる。以下に、上述したボテンショメトリック pHセンサと異なる点について述べる。

酵素センサのためのテープ・カセットには、上述した水素イオン・センシング・テープ100に代えて酵素テープが用いられる。この酵素テープ110の例が第19図および第20図に示されている。テープ110上には、酵素電極115と基準電極116との対が、テープの長手方向に所定間隔で配列して設けられている。酵素電極115と基準電極116とはテープの幅方向に間隔をあけて平行に配置されている。酵素電極115は、試料溶液中の基質と酵素が反応するときに生成する有機酸によるpH濃度の変化に応じて電極電位が変化するものである。

第19図に示される酵素電極115は多層膜であり、テープ上の電極層111とこの上に積層された水素イオン選択性層112とその上に積層された固定化酵素層113とから構成されている。水素イオン選択性層112はたとえば上述したポリアニリン

$\text{SnO}_2$ (酸化第二スズ)、TiN(窒化チタン)等を用いることもできる。

第20図は酵素電極115の他の例を示すもので、この酵素電極115は、電極層111とその上に形成された固定化酵素層114とからなり、固定化酵素層114はポリアニリン層、ポリビロール層またはその誘導体層(イオン選択性層)に酵素を固定化したものである。

これらの酵素電極115においても第18図に示すように電極層111を大きく形成してその一部を露出させてもよい。また、酵素電極115と基準電極116を薄い絶縁性基板上に形成し、この絶縁性基板をテープに取付けてもよい。さらに、テープ上に2トラック以上にわたって、酵素電極と基準電極の対を設けてもよい。

上記のような酵素テープを内蔵したテープ・カセットを用いたボテンショメトリック酵素センサの全体的な動作は第14図を参照して説明したボテンショメトリック pHセンサの動作と同じである。

## (3) アンペロメトリック・センサ

アンペロメトリック・センサの例としてアンペロメトリック酵素センサについて説明する。

アンペロメトリック酵素センサの外観は第14図に示すものと同じである。酵素センサ本体に内蔵される電気的構成例が第21図に示されている。接触子92間に定電圧電源27によって所定電圧が印加されている(ポリアニリン膜を用いる場合)。接触子92が作用電極と対向電極にそれぞれ接触し、このとき流れる電流が電流計26によって測定され、電流計26の測定値が演算制御回路28によって基質濃度に変換される。

アンペロメトリック酵素センサに適用されるテープ・カセットに内蔵される酵素テープの外観は第19図または第20図に示すものと同じである。酵素電極115が作用電極に、基準電極116が対向電極にそれぞれ置きかえられる。すなわち、酵素テープには、作用電極と対向電極との対がその長手方向に所定間隔で配列されている。作用電極と対向電極はテープの幅方向に間隙をあけて平行

おける測定動作は上述したポテンショメトリックpHセンサの動作と同じである。

酵素センサ以外にもアンペロメトリック・イオン・センサを同じようにして構成することができます。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図はオプティカルpHセンサの全体構成を線図的に表わす斜視図である。

第2図は上記オプティカルpHセンサの電気的構成を示すブロック図である。

第3図はオプティカルpHセンサ本体を示す斜視図である。

第4図はオプティカルpHセンサに用いるテープ・カセットの構成を示すための一部切欠き拡大斜視図である。

第5図および第6図はオプティカルpHセンサのための水素イオン・センシング・テープの例をそれぞれ示す平面図である。

第7図は第5図または第6図のVII-VII線にそろ拡大断面図、第8図は水素イオン・センシング・

に配置され、一部に液溜め用の凹部が形成される。

作用電極と対向電極の構成は次のような多層または単層構造となっている。

例1. [作用電極] 固定化酵素層／電極層

[対向電極] 電極層

例2. [作用電極] 固定化酵素層／ポリアニリン層／電極層

[対向電極] ポリアニリン層／電極層

例3. [作用電極] 酵素を固定化したポリアニリン層／電極層

[対向電極] 電極層

上記において固定化酵素層は酵素を固定化した層である。ポリアニリン層は水素イオン選択性層の代表例として挙げられている。

作用電極と対向電極の凹部に滴下された試料溶液と作用電極が反応して流れる電流が接触子92を通して測定される。この電流値は溶液の基質濃度に依存するので、電流値を基質濃度に換算することができる。アンペロメトリック酵素センサに

テープの他の例を示す第7図相当の断面図である。

第9図はマルチタイプの水素イオン・センシング・テープを示す平面図、第10図は第9図のX-X線にそろ拡大断面図である。

第11図はオプティカル酵素センサに用いる酵素テープの例を示す平面図、第12図は第11図のXII-XII線にそろ拡大断面図、第13図は酵素テープの他の例を示す第12図相当の拡大断面図である。

第14図はポテンショメトリックpHセンサの全体構成を線図的に表わす斜視図である。

第15図はポテンショメトリックpHセンサの電気的構成を示すブロック図である。

第16図はポテンショメトリックpHセンサのための水素イオン・センシング・テープの例を示す平面図、第17図は同テープの斜視図、第18図は他の例を示す斜視図である。

第19図および第20図はポテンショメトリック酵素センサのための酵素テープの例をそれぞれ示す

斜視図である。

第21図はアンペロメトリック酵素センサの電気的構成を示すブロック図である。

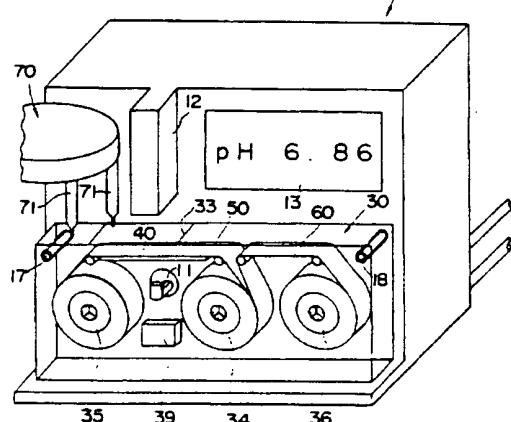
- 10…オプティカル pHセンサ本体,
- 11…光源,
- 12…光検出器,
- 13…表示器,
- 14…リール駆動軸,
- 15, 16…リール従動軸,
- 17, 18…支持ピン,
- 20, 24, 28…演算制御回路,
- 21…テープ駆動モータ,
- 23…電位差計,
- 25…昇降機構,
- 26…電流計,
- 30, 30A…テープ・カセット,
- 33…窓,
- 34, 35, 36…リール,
- 37, 38…支持孔,

- 101, 111…電極層,
- 102, 112…水素イオン選択性層,
- 105…水素イオン電極,
- 106, 116…基準電極,
- 107, 117…くぼみ,
- 113…固定化酵素層,
- 114…酵素を固定化した水素イオン選択性層,
- 115…酵素電極。

以上

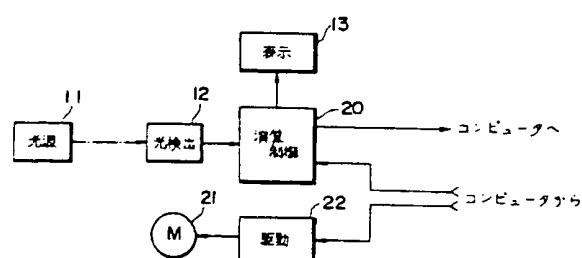
- 39…永久磁石,
- 40…テープ支持板,
- 50…ボテンショメトリック pHセンサ用水素イオン・センシング・テープ,
- 52…水素イオン選択性膜,
- 53…くぼみ,
- 54…基板,
- 60…吸水テープ,
- 80…ボテンショメトリック 酵素センサ用酵素テープ,
- 81…電極層,
- 82…水素イオン選択性層,
- 83…固定化酵素層,
- 84…酵素を固定化した水素イオン選択性層,
- 85…酵素膜,
- 86…くぼみ,
- 90…ボテンショメトリック pHセンサ本体,
- 92…接触子,
- 100…ボテンショメトリック pHセンサ用水素イオン・センシング・テープ,

第1図

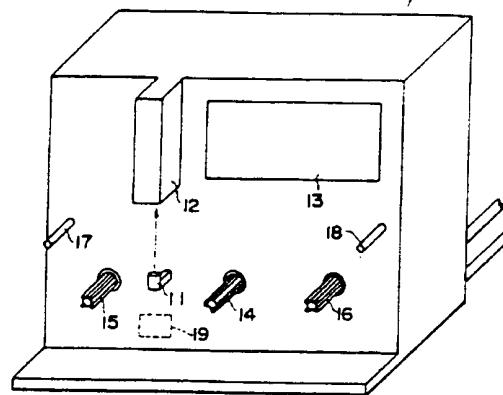


特許出願人 オムロン株式会社  
代理人 弁理士牛久健司

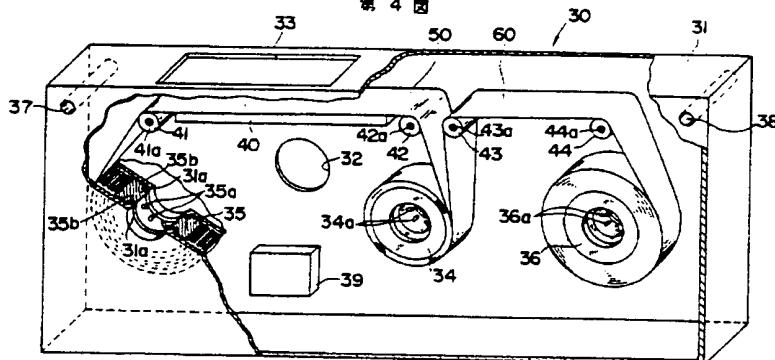
第2図



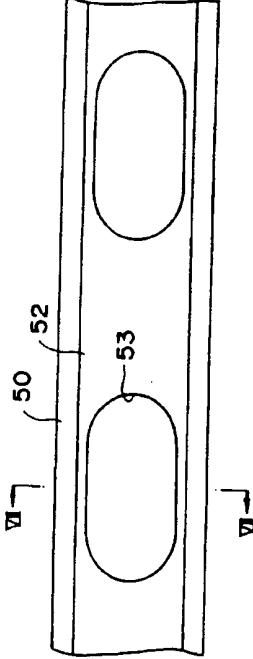
第3回



第4回



5  
五



6

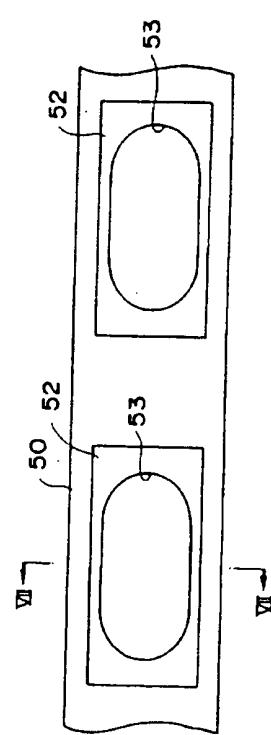
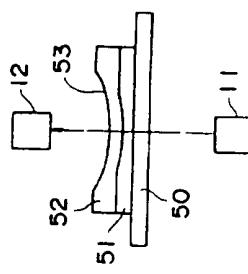
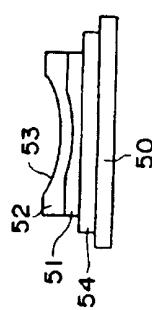


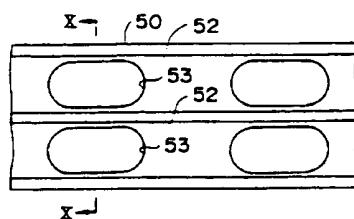
圖  
7  
城



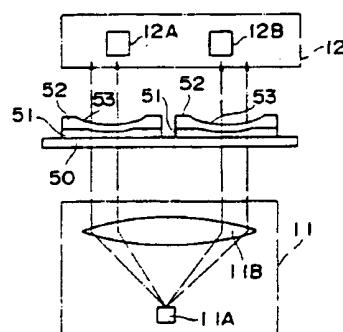
四



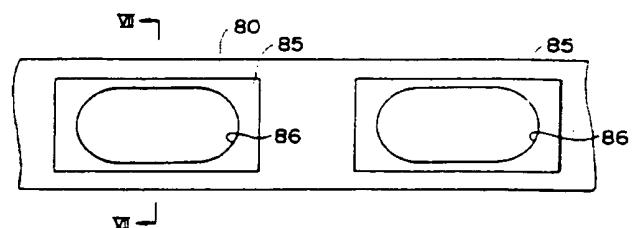
第9図



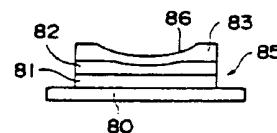
第10図



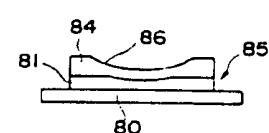
第11図



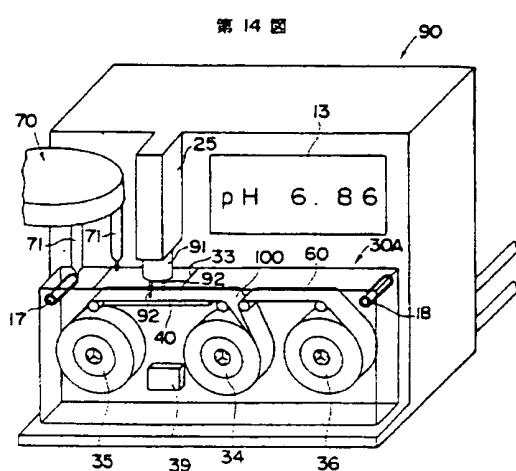
第12図



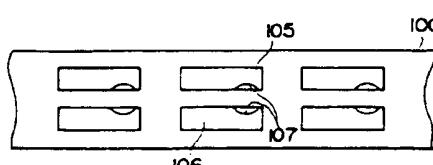
第13図



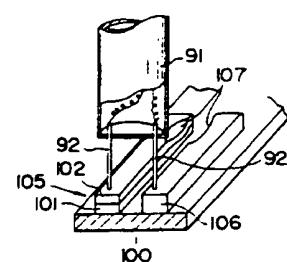
第14図



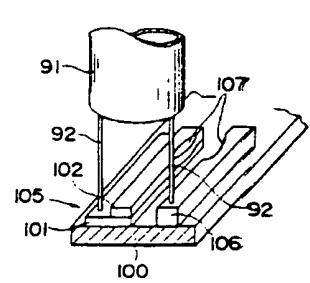
第16図



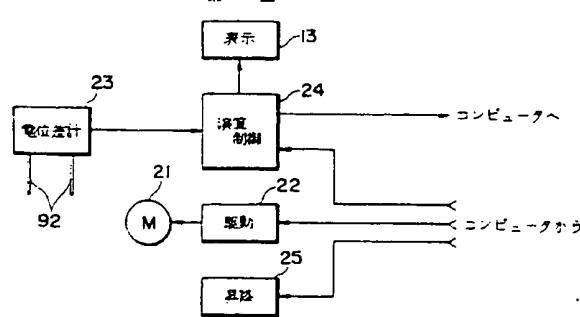
第17図



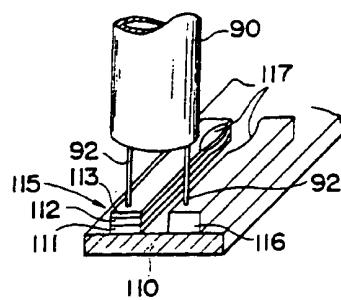
第18図



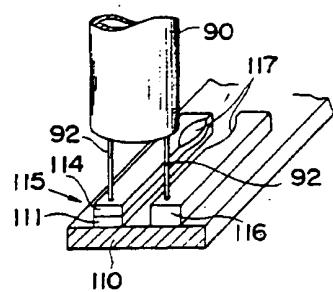
第15図



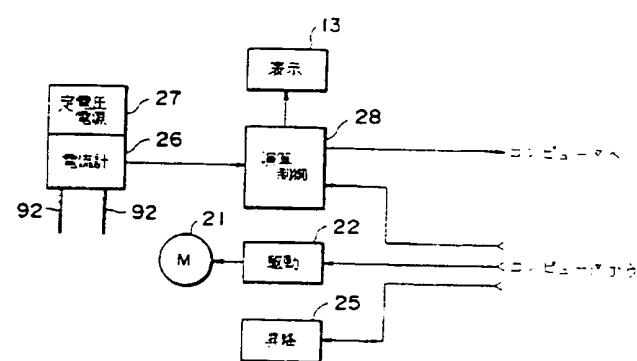
第19図



第20図



第21図



## 第1頁の続き

(5)Int.Cl.<sup>5</sup>

G 01 N 27/28  
27/327  
27/333  
27/416  
31/22  
35/02

識別記号

3 3 1 Z  
1 2 1 F

庁内整理番号

7235-2 J  
9015-2 G  
7708-2 J  
7235-2 J  
6923-2 J

G 01 N 27/30  
27/46 3 3 1 M  
3 6 1 Z